

명세서

발명의 명칭: 양극 활물질 전구체의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 양극 활물질 전구체의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 배치식 반응기를 이용하여 양극 활물질 전구체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 전기 자동차(Battery Electric Vehicle, BEV) 시장의 확산으로 이차 전지의 수요가 증가하는 추세이다. 이차 전지는 일반적으로 양극, 음극, 전해질 및 분리막을 포함하며, 상기 양극 및 음극은 예컨대 리튬 이온의 삽입(intercalation) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 활물질을 포함한다.
- [3] 양극 활물질 전구체를 제조하는 방법으로는 대표적으로 연속식 반응기(CSTR, Continuous stirred-tank reactor)를 사용하여 양극 활물질 전구체를 제조하는 방식과, 배치(batch)식 반응기를 사용하여 양극 활물질 전구체를 제조하는 방식을 들 수 있다. 연속식 반응기를 사용한 제조 방식은 원료 투입 후 공침시키면서 동시에 입자로 형성된 전구체를 배출하는 방식이며, 배치식 반응기를 사용한 제조 방식은 일정 시간 동안 반응기 부피에 맞게 원료를 투입하여 반응시키고 반응 종료 후 전구체를 배출하는 방식이다.
- [4] 배치식 반응기에서는 공침 반응 시간이 경과함에 따라 전구체의 미립자가 형성된다. 이때, 일정 크기 이상의 전구체 입자를 형성하기 위해서는 초기 핵 생성 반응을 통해 형성된 전구체 미립자가 지속적으로 성장하는 것이 요구된다.
- [5] 그런데, 전구체 미립자의 성장을 위한 반응 중에 지속적으로 새로운 핵 생성 반응이 일어나 크기가 작은 전구체 미립자가 계속 생성되고, 그에 따라 공침 반응 시간 종료 시 전구체 입자의 평균 입경이 작아지고 입도 분포가 균일하지 못하게 되어 문제가 되고 있다. 이 경우, 결과적으로 제조하고자 하는 양극 활물질 전구체의 탭밀도, 비표면적 등의 물성이 목표치를 만족하지 못하고, 전지의 충/방전 용량 성능에도 악영향을 미친다.
- [6] 이를 해결하기 위해, 종래 기술은 전술한 전구체 미립자의 영향을 제어하고자 ACM(Air Classifier Mill), Air Jet Mill 등을 사용해 분쇄 과정에서 미립자를 별도의 백필터를 통해 포집하거나, 반응기로부터 사이클론 설비로 전구체가 포함된 반응액을 이송하고 원심 분리하여 미립자를 제거하였다. 그러나, 이러한 종래 기술의 경우 추가 공정/설비에 따른 비용 및 전체 공정 소요 시간이 증가함으로써, 라인 편성 효율(Line of Balance, LOB)이 나빠져 양극 활물질 전구체의 생산량이 줄어드는 문제가 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 상기 문제를 해결하기 위한 것으로, 추가 공정 없이도 공침 반응 조건을 제어함으로써 전구체 핵 성장 단계 도중 전구체 미립자의 형성을 최소화하여 균일한 입도 분포를 갖는 전구체를 제조하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 일 측면(aspect)에 따른 양극 활물질 전구체의 제조 방법은, 상기 전구체의 핵을 생성하는 제1 단계, 및 상기 제1 단계에 의해 생성된 핵을 성장시키는 제2 단계를 포함하고, 상기 제1 단계 및 상기 제2 단계에서, 배치식 반응기 내로 전이금속 화합물 용액을 투입하는 유량은 15 mL/분 내지 55 mL/분이고, 상기 제1 단계에서의 반응기 내 교반 속도는 200 rpm 내지 875 rpm이고, 상기 제2 단계에서의 반응기 내 교반 속도는 475 rpm 이하이다.
- [9] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 전이금속 화합물 용액은 니켈, 코발트 및 망간으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다.
- [10] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 전이금속 화합물 용액은, 니켈을 60 몰% 내지 96 몰%, 코발트를 0 몰% 내지 20 몰%, 및 망간을 4 몰% 내지 40 몰%로 포함할 수 있다.
- [11] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제1 단계에서 상기 배치식 반응기 내부의 반응액은 pH가 10.5 내지 13.5인 것일 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제2 단계에서 상기 배치식 반응기 내부의 반응액은 pH가 10.5 내지 13.5인 것일 수 있다.
- [13] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제2 단계에서 상기 배치식 반응기 내부의 반응액은 암모니아 농도가 3,000 ppm 내지 7,000 ppm인 것일 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제1 단계 및 상기 제2 단계에서 질소 함유 화합물 용액의 투입 유량은 1.0 mL/분 내지 10.0 mL/분일 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제1 단계 및 상기 제2 단계에서 염기성 화합물 용액의 투입 유량은 8.0 mL/분 내지 32.0 mL/분일 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제1 단계 및 상기 제2 단계를 거쳐 생성된 양극 활물질 전구체는, 하기 식 1에 따른 스펜(Span) 값이 0.55 이하인 것일 수 있다.
- [17] [식 1]
- [18]
$$\text{스펜(Span)} = (\text{입자의 입경 } D_{90} - \text{입자의 입경 } D_{10}) / \text{입자의 평균 입경 } D_{50}$$
- [19] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제1 단계 및 상기 제2 단계를 거쳐 생성된 양극 활물질 전구체를 수세 및 건조하는 제3 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [20] 본 발명에 따르면, 공침 반응 시 각 성분의 반응기 내 투입 유량과, 전구체의 핵 생성 및 성장 단계에서의 교반 속도를 각각 일정한 수준으로 제어함으로써, 핵 성장 단계에서 반응액 중 미립자의 형성을 최소화하면서 전구체 제조에 필요한

공침 반응 시간을 단축시킬 수 있다. 그 결과, 빠른 시간 내에 목표로 하는 입도 크기와 균일한 입도 분포를 갖는 양극 활물질 전구체를 제조할 수 있다.

- [21] 또한, 본 발명은 전구체 핵 성장 시 미립자의 형성이 최소화되어 미립자 제거를 위한 별도의 공정이 필요하지 않으므로, 전체 공정 시간이 현저히 줄일 수 있으며 공정 비용을 절감할 수 있고, 이에 따라 라인 편성 효율이 개선되어 양극 활물질 전구체의 생산량을 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [22] 도 1은 본 발명에 따른 양극 활물질 전구체 제조 방법의 예시도이다.
- [23] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 공침 반응을 48 시간 진행한 후 추출된 양극 활물질 전구체를 건조시켜 촬영한 SEM 이미지이다.
- [24] 도 3은 본 발명의 실시예 2에 따라 공침 반응을 34 시간 진행한 후 추출된 양극 활물질 전구체를 건조시켜 촬영한 SEM 이미지이다.
- [25] 도 4는 본 발명의 비교예 1에 따라 공침 반응을 55 시간 진행한 후 추출된 양극 활물질 전구체를 건조시켜 촬영한 SEM 이미지이다.
- [26] 도 5는 본 발명의 비교예 2에 따라 공침 반응을 55 시간 진행한 후 추출된 양극 활물질 전구체를 건조시켜 촬영한 SEM 이미지이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [27] 이하, 본 개시의 실시를 위한 구체적인 내용을 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 다만, 이하의 설명에서는 본 개시의 요지를 불필요하게 흐릴 우려가 있는 경우, 널리 알려진 기능이나 구성에 관한 구체적 설명은 생략하기로 한다.
- [28] 첨부된 도면에서, 동일하거나 대응하는 구성요소에는 동일한 참조부호가 부여되어 있다. 또한, 이하의 실시예들의 설명에 있어서, 동일하거나 대응되는 구성요소를 중복하여 기술하는 것이 생략될 수 있다. 그러나, 구성요소에 관한 기술이 생략되어도, 그러한 구성요소가 어떤 실시예에 포함되지 않는 것으로 의도되지는 않는다.
- [29] 본 개시에서 사용되는 용어에 대해 간략히 설명하고, 개시된 실시예에 대해 구체적으로 설명하기로 한다. 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 개시에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 관련 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서, 본 개시에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 개시의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [30] 본 개시에서, 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수인 것으로 특정하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 또한, 복수의 표현은 문맥상 명백하게 복수인 것으로 특정하지 않는 한, 단수의 표현을 포함한다.

- [31] 본 개시에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 포함한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [32] 본 개시에서 "A 및/또는 B"의 기재는 A, 또는 B, 또는 A 및 B를 의미한다.
- [33] 개시된 실시예의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 개시는 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 개시가 완전하도록 하고, 본 개시가 통상의 기술자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것일 뿐이다.
- [34] 본 발명에 따른 양극 활물질 전구체 제조 방법은 전구체의 핵을 생성하는 제1 단계, 및 제1 단계에 의해 생성된 핵을 성장시키는 제2 단계를 포함하고, 제1 단계 및 제2 단계에서 배치식 반응기 내로 전이금속 화합물 용액을 투입하는 유량은 15 mL/분 내지 55 mL/분이고, 상기 제1 단계에서의 반응기 내 교반 속도는 200 rpm 내지 875 rpm이고, 상기 제2 단계에서의 반응기 내 교반 속도는 475 rpm 이하이다.
- [35] 도 1은 본 발명에 따른 양극 활물질 전구체 제조 방법의 예시도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 배치식 반응기에 전이금속 함유 용액, 염기성 수용액 및 암모늄 이온 함유 용액을 투입하고 교반하여 공침 반응시킴으로써, 양극 활물질 전구체를 포함하는 반응 슬러리를 제조할 수 있다. 이때, 본 발명에 따라 공침 반응시 각 성분의 투입 유량과 전구체의 핵 생성 및 성장 단계에서의 교반 속도를 각각 일정한 수준으로 제어하는 경우, 핵 성장 단계에서 전구체 미립자의 형성이 최소화되어 목표로 하는 입도 크기를 가지면서도 균일한 입도 분포를 갖는 양극 활물질 전구체를 제조할 수 있다. 그 결과, 목표로 하는 양극 활물질의 탭밀도, 비표면적 등의 물성이 구현되어 전지의 충/방전 용량 성능을 향상시킬 수 있다.
- [36] 본 발명에 따르면, 배치식 반응기에 전이금속 함유 용액, 염기성 수용액 및 암모늄 이온 함유 용액을 투입하기 전에, 배치식 반응기에 탈이온수(Deionized water)를 투입하고, 질소(N_2) 기체를 퍼징하여 물 속의 용존 산소를 제거하여, 반응기 내를 비산화 분위기로 조성할 수 있다. 이러한 반응기 내 비산화 분위기는 공침 반응 종료 시까지 유지될 수 있다.
- [37] 다음으로, 전이금속 함유 용액, 염기성 수용액 및 암모늄 이온 함유 용액을 배치식 반응기에 구비된 투입부를 통해 배치식 반응기에 연속적으로 공급할 수 있다. 전이금속 함유 용액, 염기성 수용액 및 암모늄 이온 함유 용액은 배치식 반응기 내부에서 혼합되어 반응액을 형성하고, 상기 반응액의 공침 반응을 통해 양극 활물질 전구체 입자가 형성될 수 있다.
- [38] 배치식 반응기에는 도 1에 도시된 바와 같이 교반기가 배치될 수 있다. 교반기는 임펠러(Impeller)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명에서 교반

기로 3단 임펠러를 사용하는 경우, 반응 슬러리의 하단부부터 상단부까지를 고르게 교반할 수 있는 장점이 있다.

[39] 이하, 본 발명에 따른 전구체 제조 방법의 각 단계를 보다 자세히 설명한다.

[40] **핵 생성 단계(제1 단계)**

[41] 제1 단계는 양극 활물질 전구체의 핵을 생성하는 단계이다. 구체적으로, 배치식 반응기 내로 전이금속 화합물 용액, 질소 함유 화합물 용액 및 염기성 화합물 용액을 투입하고 교반하면, 전이금속 화합물 용액 중의 전이금속들이 공침되면서 전이금속 수산화물 형태의 전구체 입자 핵이 생성될 수 있다. 이때, 전구체 입자의 핵은 평균 입경 D_{50} 이 $1.2\ \mu\text{m}$ 내지 $6\ \mu\text{m}$, 구체적으로 $1.5\ \mu\text{m}$ 내지 $5.5\ \mu\text{m}$ 인 입자를 의미한다.

[42] 제1 단계에서의 반응기 내 교반 속도는 200 rpm 내지 875 rpm, 바람직하게는 300 rpm 내지 850 rpm, 보다 바람직하게는 500 rpm 내지 800 rpm일 수 있다. 제1 단계에서의 교반 속도가 200 rpm 미만인 경우 투입 성분 간에 교반이 충분히 이루어지지 않아 입자 형성 시간이 늦어지고 수득율이 저하되는 문제가 있다. 제1 단계에서의 교반 속도가 875 rpm 초과인 경우 미립자 간 뭉침이 발생하기 어려워 전구체의 핵이 제대로 생성되지 않는 문제가 있다.

[43] 제1 단계에서 반응액의 pH는 10.5 내지 13.5, 바람직하게는 10.8 내지 13.0, 보다 바람직하게는 11.0 내지 12.8일 수 있다. 제1 단계에서의 반응액의 pH가 상기 수치 범위인 경우 초기 입자 형성의 제어가 가능하다. 반응액의 pH는 전이금속 화합물 용액, 질소 함유 화합물 용액 및/또는 염기성 화합물 용액의 투입 유량을 통해 조절할 수 있다.

[44] 제1 단계에서의 공침 반응은 0.5 시간 이상, 바람직하게는 0.5 시간 내지 10 시간, 보다 바람직하게는 0.5 시간 내지 7 시간 동안 수행될 수 있다. 제1 단계에서의 공침 반응 시간이 상기 수치 범위에 해당하는 경우, 일정한 조성의 전구체 핵이 충분히 형성됨으로써 양극 활물질 전구체의 수득율을 높이는 효과가 있다.

[45] 제1 단계에서의 공침 반응은 질소 또는 아르곤 등의 비활성 분위기하에서 40°C 내지 60°C 의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 온도 범위를 만족하는 경우, 공침 반응 속도의 제어가 가능하다.

[46] 전이금속 화합물 용액은 니켈, 코발트 및 망간으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 전이금속 화합물 용액은 니켈코발트망간계 화합물을 포함할 수 있다.

[47] 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 화합물 용액은, 니켈을 60 몰% 내지 96 몰%, 바람직하게는 80 몰% 내지 96 몰%로 포함할 수 있고, 코발트를 0 몰% 내지 20 몰%, 바람직하게는 0 몰% 내지 10 몰%로 포함할 수 있으며, 망간을 4 몰% 내지 40 몰%, 바람직하게는 4 몰% 내지 20 몰%로 포함할 수 있다. 전이금속 화합물 용액 내 니켈, 코발트, 망간의 함량이 상기 수치 범위를 만족하는 경우, 전지의 단위 부피 당 용량과 에너지 밀도가 높아, 전기차의 경우 1회 가능 주행거리를 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

- [48] 전이금속 화합물 용액은 전이금속 함유 원료 물질을 물과 같은 용매에 용해시켜 제조할 수 있다. 이때, 생산성 관점에서 전이금속 화합물 용액의 농도는 1.80 M 내지 2.65 M, 바람직하게는 2.00 M 내지 2.55 M일 수 있다. 전이금속 함유 원료 물질 각각의 투입량은 최종적으로 제조하고자 하는 양극 활물질에서의 전이금속 간 물 비를 고려하여 결정할 수 있다.
- [49] 전이금속 함유 원료 물질은 전이금속의 아세트산염, 탄산염, 질산염, 황산염, 할라이트, 황화물, 산화물, 수화물, 수산화물 및/또는 옥시수산화물을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 바람직하게는, 전이금속 함유 원료 물질은 전이금속의 수화물을 포함할 수 있으며, 전이금속의 수화물은 보관 및 사용이 용이하다는 장점이 있다.
- [50] 전이금속 화합물 용액은 니켈 함유 원료 물질, 코발트 함유 원료 물질 및 망간 함유 원료 물질을 물에 용해시켜 제조할 수 있다. 니켈 함유 원료 물질은 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , NiOOH , $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 지방산 니켈염, 니켈 할로젠화물 또는 이들의 조합일 수 있다. 코발트 함유 원료 물질은 CoSO_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 또는 이들의 조합일 수 있다. 망간 함유 원료 물질은 Mn_2O_3 , MnO_2 , 및 Mn_3O_4 등의 망간산화물, MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 아세트산 망간, 디카르복실산 망간염, 시트르산 망간 및 지방산 망간염 등의 망간염, 옥시 수산화물, 염화 망간, 또는 이들의 조합일 수 있다. 예를 들어, 니켈 함유 원료 물질로는 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를, 코발트 함유 원료 물질로는 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를, 망간 함유 원료 물질로는 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 사용할 수 있다.
- [51] 양극 활물질 전구체가 니켈(Ni), 망간(Mn) 및 코발트(Co) 이외에 다른 금속 원소(M)를 더 포함하는 경우, 전이금속 화합물 용액 제조 시 상기 금속 원소(M) 함유 원료 물질이 선택적으로 더 첨가될 수 있다. 상기 금속 원소(M)는 W, Y, Ba, Ca, Mo, Cr, Al, Zr, Ti, Mg, Ta 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함할 수 있다. 또한, 상기 금속 원소(M) 함유 원료 물질은 금속 원소(M)의 아세트산염, 탄산염, 질산염, 황산염, 할라이트, 황화물, 수산화물, 옥시수산화물 및/또는 산화물을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [52] 질소 함유 화합물 용액은 암모늄 양이온 착물 형성제를 포함할 수 있다. 암모늄 양이온 착물 형성제는 NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 및 NH_4CO_3 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 질소 함유 화합물 용액은 암모늄 양이온 착물 형성제를 용매에 용해시켜 제조될 수 있다. 이때, 용매로는 물, 또는 물과 유기용매(예컨대, 알코올 등)의 혼합물이 사용될 수 있다. 질소 함유 화합물 용액의 농도는 1 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 25 중량%일 수 있으며, 이 경우 미립자 생성을 억제하는 효과가 있다.

- [53] 염기성 수용액은 알칼리 금속의 수화물, 알칼리 금속의 수산화물, 알칼리 토금속의 수화물 및 알칼리 토금속의 수산화물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 예컨대, 염기성 수용액은 NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 용매에 용해시켜 제조될 수 있다. 염기성 수용액의 농도는 5 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 45 중량%일 수 있으며, 이 경우 pH 조절이 용이하다.
- [54] **핵 성장 단계(제2 단계)**
- [55] 제2 단계는 상기 제1 단계에 의해 생성된 핵을 성장시키는 단계이다. 구체적으로, 제2 단계는 오스트발트 라이프닝(Ostwald ripening)에 따라 제1 단계에 의해 생성된 핵 중에서 상대적으로 크기가 작은 입자는 소멸하고 상대적으로 크기가 큰 입자는 평균 입경이 커지는 단계이다.
- [56] 본 발명에 따르면, 제1 단계에 의해 생성된 전구체 핵의 평균 입경 D_{50} 이 $1.2 \mu\text{m}$ 내지 $6.0 \mu\text{m}$ 이 되면 제2 단계를 수행할 수 있다. 제2 단계에서는, 배치식 반응기 내로의 전이금속 화합물 용액, 질소 함유 화합물 용액 및 염기성 화합물 용액의 투입 유량을 제1 단계와 동일하게 유지하되, 교반 속도 및 pH를 제1 단계와 달리 하는 것을 그 특징으로 한다.
- [57] 본 발명의 전구체 제조 방법에 따르면, 제2 단계의 초기에는 전구체 입자의 평균 입경 D_{50} 이 5시간 마다 $0.5 \mu\text{m}$ 내지 $1.5 \mu\text{m}$ 씩 성장할 수 있고, 제2 단계의 후기에는 전구체 입자의 평균 입경 D_{50} 이 5시간 마다 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $0.3 \mu\text{m}$ 씩 성장할 수 있다. 제2 단계의 후기에는 반응액 내 전구체의 입도 분포가 균일해져감에 따라 전구체 입자의 Span 값이 점점 작아질 수 있다.
- [58] 제2 단계에서의 반응기 내 교반 속도는 475 rpm 이하, 바람직하게는 100 rpm 내지 475 rpm, 보다 바람직하게는 200 rpm 내지 450 rpm일 수 있다. 제2 단계에서의 교반 속도가 475 rpm 초과인 경우, 핵 성장 반응이 아닌 부반응이 우세한 이유로 핵 성장 단계에서 전구체 미립자가 다수 생성됨으로써, 전구체의 입도 분포가 불균일해지거나, 전구체의 평균 입경 D_{50} 이 $5 \mu\text{m}$ 내지 $25 \mu\text{m}$ 에 도달하는데 소요되는 공침 반응 시간이 증가하는 문제가 있다.
- [59] 제2 단계에서 반응액의 pH는 10.5 내지 13.0, 바람직하게는 10.8 내지 12.5, 보다 바람직하게는 11.0 내지 12.2 일 수 있다. 제2 단계에서의 반응액의 pH가 상기 수치 범위인 경우 핵 생성 반응 보다 핵 성장 반응이 우세하다. 반응액의 pH는 전이금속 화합물 용액, 질소 함유 화합물 용액 및/또는 염기성 화합물 용액의 투입 유량을 통해 조절할 수 있다.
- [60] 제2 단계에서의 반응액 내 암모니아 농도는 3,000 ppm 내지 7,000 ppm, 바람직하게는 3,200 ppm 내지 6,500 ppm, 보다 바람직하게는 3,400 ppm 내지 6,000 ppm 일 수 있다. 암모니아 농도가 3,000 ppm 미만인 경우 새로운 핵 생성이 진행되어 반응액 내에 미립자가 생성되는 문제가 있고, 암모니아 농도가 7,000 ppm 초과인 경우 니켈이 암모니아와 새로운 착화합물을 형성하여 반응액 내 미립자가 생성

되는 문제가 있다. 반응액 내의 암모니아 농도는 질소 함유 화합물 용액의 투입 유량을 통해 조절할 수 있다.

- [61] 제2 단계에서의 공침 반응은 12 시간 이상, 바람직하게는 15 시간 내지 70 시간, 보다 바람직하게는 18 시간 내지 60 시간 동안 수행될 수 있다. 제2 단계에서의 공침 반응 시간이 상기 수치 범위에 해당하는 경우, 일정한 입도 분포를 가지면서 목표로 하는 충분한 평균 입경을 갖는 양극 활물질 전구체가 생성되는 효과가 있다.
- [62] 제2 단계에서의 공침 반응은 질소 또는 아르곤 등의 비활성 분위기 하에서 40 °C 내지 60 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 온도 범위를 만족하는 경우 공침 반응 속도의 제어가 가능하다.
- [63] 한편, 제1 단계 및 제2 단계에서 배치식 반응기 내로 전이금속 화합물 용액을 투입하는 유량은 15 mL/분 내지 55 mL/분, 바람직하게는 16 mL/분 내지 50 mL/분, 보다 바람직하게는 18 mL/분 내지 45 mL/분일 수 있다. 제1 단계 및 제2 단계에서 전이금속 화합물 용액의 투입 유량이 15 mL/분 미만인 경우 생산성이 악화되는 문제가 있고, 55 mL/분 초과인 경우 부반응이 발생하는 문제가 있다.
- [64] 제1 단계 및 제2 단계에서 질소 함유 화합물 용액의 투입 유량은 1.0 mL/분 내지 10.0 mL/분, 바람직하게는 1.2 mL/분 내지 8.0 mL/분, 보다 바람직하게는 1.5 mL/분 내지 5.0 mL/분일 수 있다. 상기 수치 범위를 만족하는 경우 반응액 내 암모니아 농도가 적정 수치를 유지하면서도 핵 생성 제어가 가능하다.
- [65] 제1 단계 및 제2 단계에서 염기성 화합물 용액의 투입 유량은 8.0 mL/분 내지 32.0 mL/분, 바람직하게는 9.0 mL/분 내지 29.0 mL/분, 보다 바람직하게는 10.0 mL/분 내지 26.0 mL/분일 수 있다. 상기 수치 범위를 만족하는 경우 반응액의 pH가 적절 수치를 유지하면서도 전이금속 화합물 용액이 공침될 수 있다.
- [66] 제1 단계 및 제2 단계에 따라 공침 반응을 진행함에 있어서, 반응액에 의해 배치식 반응기가 만액이 되면, 각 성분의 투입 및 교반기의 회전을 중단하고, 1시간 동안 방치하여 침전을 진행시킨다. 그 후, 양극 활물질 전구체 입자와 반응액의 상등액을 분리한다. 이때 추후 재교반 시 교반기가 반응액 표면에서 마찰을 일으켜 미립자가 형성되지 않도록, 상등액을 분리 배출함에 있어서 교반기의 상부가 반응액 표면으로부터 2cm 이상의 깊이로 잠기도록 상등액의 배출 속도 및 배출량을 조절할 수 있다.
- [67] 제1 단계 및 상기 제2 단계를 거쳐 생성된 양극 활물질 전구체의 경우, 하기 식 1에 따른 스펜(Span) 값은 0.55 이하, 바람직하게는 0.50 이하, 보다 바람직하게는 0.20 내지 0.50일 수 있다.
- [68] [식 1]
- [69]
$$\text{스펜(Span)} = (\text{입자의 입경 } D_{90} - \text{입자의 입경 } D_{10}) / \text{입자의 평균 입경 } D_{50}$$
- [70] 생성된 전구체의 스펜 값이 상기 수치 범위를 만족하는 경우, 전구체 입자의 입경 편차가 작아 목표로 하는 전구체의 탭밀도, 비표면적 등의 물성을 달성할 수 있고, 양극 활물질의 충/방전 용량도 향상시킬 수 있다.

- [71] 한편, 본 발명에 따른 전구체 제조 방법은, 전술한 제1 단계 및 제2 단계 이후에, 수세 및 건조 단계(제3 단계)를 더 포함할 수 있다.
- [72] 수세 및 건조 단계(제3 단계)
- [73] 제 3단계는 제1 단계 및 제2 단계를 통해 생성된 양극 활물질 전구체를 수세 및 건조하는 단계이다. 이는 반응액으로부터 양극 활물질 전구체를 분리하여 양극 활물질 전구체를 수득하기 위함이다.
- [74] 제1 단계 및 제2 단계를 통해 생성된 전구체의 평균 입경 D_{50} 이 $5\ \mu\text{m}$ 내지 $25\ \mu\text{m}$, 구체적으로 $6\ \mu\text{m}$ 내지 $22\ \mu\text{m}$, 보다 구체적으로 $7\ \mu\text{m}$ 내지 $20\ \mu\text{m}$ 에 도달하면, 전구체를 수세 처리하는 단계가 수행될 수 있다. 이때, 전구체의 수세 처리를 위해 반응액을 필터프레스 공정에 사용되는 장비로 이송할 수 있다. 필터프레스 공정은 밀폐된 여과실 내로 반응액을 압입시켜 여과재를 통해 고체(cake)와 액체(filtrate)를 분리시키면서 수세 처리하는 공정을 의미할 수 있다. 다음으로, 분리된 전구체 입자의 수세 처리가 완료되면 질소, 아르곤, 산소, 압축 공기 등을 $0.4\ \text{MPa}$ 의 압력으로 공급해 상등액 및 세척액을 탈수할 수 있다.
- [75] 전구체의 수세 처리가 완료되면, 양극 활물질 전구체 내 수분을 제거하기 위해 전구체를 건조시키는 단계가 수행될 수 있다. 전구체의 건조 처리는, 전구체 내 수분 함량이 전구체 총 중량 대비 $1.0\ \text{중량}\%$ 이하, 바람직하게는 $0.8\ \text{중량}\%$ 이하가 되도록 수행될 수 있으며, 수분 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 후속 공정의 생산성과 생산 품질이 양호한 효과가 있다.
- [76] 또한, 본 발명에 따른 전구체 제조 방법은 필요에 따라 분쇄 공정 및/또는 분급 공정을 추가로 수행할 수 있다.
- [77] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [78] 실시예 및 비교예
- [79] 실시예 1
- [80] (1) 핵 생성 단계(제1 단계)
- [81] $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수화물, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 수화물 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 수화물을 니켈 : 코발트 : 망간의 몰 비가 $88 : 5.0 : 7.0$ 이 되도록 하는 양으로 탈이온수에 혼합하여, $2.4\ \text{M}$ 농도의 전이금속 화합물 용액을 준비하였다.
- [82] $30\ \text{L}$ 크기의 배치식 반응기 내로 탈이온수(Deionized water) $15\ \text{L}$ 를 투입하고, 질소(N_2) 기체를 $5\ \text{mL/분}$ 의 유량으로 퍼징하여 물 속의 용존 산소를 제거하고 반응기 내를 비산화 분위기로 조성하였다. 이후, 반응기 내로 질소 기체를 $5\ \text{mL/분}$ 의 유량으로 퍼징하면서, 상기 전이금속 화합물 용액을 $37.50\ \text{mL/분}$ 의 유량으로, $25\ \text{중량}\%$ 농도의 NaOH 용액을 $21.82\ \text{mL/분}$ 의 유량으로, $9\ \text{중량}\%$ 농도의 NH_4OH 용액을 $3.41\ \text{mL/분}$ 의 유량으로 투입하였다.

- [83] 이때, 배치식 반응기의 온도는 50°C, 반응액의 pH는 11.8, 임펠러에 의한 교반 속도는 750 rpm로 조절하였다.
- [84] 핵 생성 단계에서의 공침 반응은 1 시간 동안 지속하였다.
- [85] (2) 핵 성장 단계(제2 단계)
- [86] 제1 단계 종료 후, 반응액의 pH가 11.2이 되도록 1N 농도의 황산 용액을 배치식 반응기에 투입하고, 임펠러에 의한 교반 속도는 400 rpm으로 변경하였다.
- [87] 5 시간 마다 반응액을 100 mL 추출한 후 암모니아 적정을 실시하였으며, 반응액 내 암모니아 농도가 4,000 ppm을 유지하도록 암모니아 농도 감소 시 NH₄OH 용액을 추가로 투입하였다.
- [88] 한편, 제1 단계 및 제2 단계를 진행함에 있어 1 시간 마다 반응액을 50 ml 추출한 후 상온 25°C에서 반응액의 pH가 11.2로 유지되는지 확인하였다. 추출된 반응액의 pH 측정이 끝나면 반응기 내로 다시 투입하였다. 또한, 반응기 내에 설치된 전극을 통해 50°C에서 반응액의 pH가 10.75로 유지되는지 확인하였다.
- [89] 제1 단계 및 제2 단계에 따라 공침 반응을 진행함에 있어서, 30 L 반응기가 만액이 되면, 각 성분 투입 및 임펠러 회전을 중단하고, 1시간 방치하여 침전을 진행시킨 다음, NCM 전구체와 상등액을 분리하였다. 이때, 상등액은 10 L 내지 12 L의 양으로 배출되었으며, 임펠러가 반응액 표면에서 마찰을 일으키지 않도록 상등액 배출 시 임펠러의 상부가 공침 반응액 표면으로부터 2 cm 이상의 깊이로 잠기도록 배출 속도 및 양을 제어하였다.
- [90] (3) 수세 및 건조 단계(제3 단계)
- [91] 제1 단계 및 제2 단계를 통해 공침 반응을 진행시켜 전구체의 평균 입경 D₅₀이 5 μ m 내지 25 μ m에 도달하면, 반응액을 필터프레스 공정으로 이송하였다. 필터프레스 공정에서는 밀폐된 여과실 내로 반응액을 압입시켜 여과재를 통해 고체(cake)와 액체(filtrate)를 분리시키면서 수세 처리를 실시하였다. 다음으로, 분리된 전구체 입자의 수세 처리가 완료되면 질소, 아르곤, 산소, 압축 공기 등을 0.4 MPa의 압력으로 공급해 상등액 및 세척액을 탈수하였다.
- [92] 필터프레스 및 수세 공정 이후, 양극 활물질 전구체 내 수분 함량이 0.5 wt% 이하가 되도록 양극 활물질 전구체를 150°C 조건에서 8시간 동안 건조시켰다.
- [93] 실시예 2
- [94] 2.4 M 농도의 전이금속 화합물 용액을 18.03 mL/분의 유량으로, 25 중량% 농도의 NaOH 용액을 11.33 mL/분의 유량으로, 9 중량% 농도의 NH₄OH 용액을 1.86 mL/분의 유량으로 투입하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질 전구체를 제조하였다.
- [95] 비교예 1
- [96] 제1 단계에서의 교반 속도가 750 rpm이고, 제2 단계에서의 교반 속도는 최초 15 시간 동안 625 rpm이며, 그 후 종료 시까지 500 rpm 이라는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질 전구체를 제조하였다.
- [97] 비교예 2

[98] 2.4 M 농도의 전이금속 화합물 용액을 18.03 mL/분의 유량으로, 25 중량% 농도의 NaOH 용액을 11.33 mL/분의 유량으로, 9 중량% 농도의 NH₄OH 용액을 1.86 mL/분의 유량으로 투입하였으며, 제1 단계에서의 교반 속도가 625 rpm이고, 제2 단계에서의 교반 속도가 625 rpm 이라는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질 전구체를 제조하였다.

[99] **실험예 1: 전구체의 SEM 이미지 분석**

[100] 실시예 1~2 및 비교예 1~2의 제1 단계 및 제2 단계 진행 중에 있어서, 5시간마다 반응액 50 ml를 추출 및 건조한 다음 전구체의 SEM 이미지를 촬영하였다.

[101] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 공침 반응을 48 시간 진행한 후 추출된 양극 활물질 전구체를 건조시켜 촬영한 SEM 이미지이다.

[102] 도 3은 본 발명의 실시예 2에 따라 공침 반응을 34 시간 진행한 후 추출된 양극 활물질 전구체를 건조시켜 촬영한 SEM 이미지이다.

[103] 도 4는 본 발명의 비교예 1에 따라 공침 반응을 55 시간 진행한 후 추출된 양극 활물질 전구체를 건조시켜 촬영한 SEM 이미지이다.

[104] 도 5는 본 발명의 비교예 2에 따라 공침 반응을 55 시간 진행한 후 추출된 양극 활물질 전구체를 건조시켜 촬영한 SEM 이미지이다.

[105] 도 2 내지 5에 따르면, 제1 단계의 교반 속도가 200 rpm 내지 875 rpm이고 제2 단계에서의 교반 속도가 475 rpm 이하인 실시예 1 및 2의 경우, 제2 단계의 교반 속도가 상기 범위를 벗어나는 비교예 1 및 2 보다 SEM 이미지에서 관찰되는 미립자의 수가 현저히 적은 것을 확인할 수 있다.

[106] **실험예 2: 전구체의 입도 및 조성 분석**

[107] 실시예 1~2 및 비교예 1~2의 제1 단계 및 제2 단계 진행 중에 있어서, 5시간마다 반응액 50 ml를 추출한 다음, 전구체의 입도 및 조성 분석을 실시하였다.

[108] 구체적으로, 입도 분석은 Malvern社の Mastersizer 2000 장비를 사용하여 습식 조건에서 실시하였다.

[109] 조성 분석은 Agilent社の Agilent 5900 ICP-OES 장비를 사용하여 유도결합 플라즈마 조건에서 실시하였다.

[110] 실시예 1~2 및 비교예 1~2에서 추출된 반응액 중 전구체의 입도와 조성을 분석한 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[111] [표1]

항목		단위	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
투입 유량	전이금속 화합물	ml/min	37.50	18.03	37.50	18.03
	NaOH		21.82	11.33	21.82	11.33
	NH ₄ OH		3.41	1.86	3.41	1.86

회전 수	제1 단계	rpm	750	750	750	625
	제2 단계		400	400	625 -> 500	625
입도 분석	D ₅₀	μm	10.0	10.00	10.20	10.32
	D ₁₀		8.10	7.80	7.61	8.33
	D ₉₀		12.45	12.64	13.34	13.07
	D _{min}		4.0	3.50	3.20	4.00
	D _{max}		16.7	16.70	17.90	17.90
	Span	-	0.44	0.48	0.56	0.46
조성	Ni	mol%	88.1	87.9	87.8	88.0
	Co		4.9	5.0	5.1	4.9
	Mn		7.1	7.2	7.1	7.1
공침 반응 시간		hr	48	34	34	55

[112] 표 1에 따르면, 제1 단계의 교반 속도가 200 rpm 내지 875 rpm이고 제2 단계에서의 교반 속도가 475 rpm 이하인 실시예 1 및 2의 경우, 제2 단계의 교반 속도가 상기 범위를 벗어나는 비교예 1 및 2 보다 Span 값이 더 낮거나 공침 반응 시간이 더 짧은 것을 확인할 수 있다. 이로부터, 실시예 1 및 2에서 제조된 전구체의 입도 분포가 비교예 1 보다 균일하고, 실시예 1 및 2가 비교예 2보다 전구체 제조에 필요한 공침 반응 시간이 현저히 단축된 것을 확인할 수 있다.

[113] 본 명세서에서는 본 발명이 일부 실시예들과 관련하여 설명되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술자가 이해할 수 있는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있다는 점을 알아야 할 것이다. 또한, 그러한 변형 및 변경은 본 명세서에 첨부된 특허청구의 범위 내에 속하는 것으로 생각되어야 한다.

청구범위

- [청구항 1] 양극 활물질 전구체의 제조 방법으로서,
상기 전구체의 핵을 생성하는 제1 단계; 및
상기 제1 단계에 의해 생성된 핵을 성장시키는 제2 단계를 포함하고,
상기 제1 단계 및 상기 제2 단계에서, 배치식 반응기 내로 전이금속 화합물 용액을 투입하는 유량은 15 mL/분 내지 55 mL/분이고,
상기 제1 단계에서의 반응기 내 교반 속도는 200 rpm 내지 875 rpm이고,
상기 제2 단계에서의 반응기 내 교반 속도는 475 rpm 이하인, 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 전이금속 화합물 용액은 니켈, 코발트 및 망간으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소를 포함하는, 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 전이금속 화합물 용액은,
니켈을 60 몰% 내지 96 몰%;
코발트를 0 몰% 내지 20 몰%; 및
망간을 4 몰% 내지 40 몰%로 포함하는, 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제1 단계에서 상기 배치식 반응기 내부의 반응액은 pH가 10.5 내지 13.5인 것인, 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 제2 단계에서 상기 배치식 반응기 내부의 반응액은 pH가 10.5 내지 13.5인 것인, 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제2 단계에서 상기 배치식 반응기 내부의 반응액은 암모니아 농도가 3,000 ppm 내지 7,000 ppm인 것인, 제조 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 제1 단계 및 상기 제2 단계에서 질소 함유 화합물 용액의 투입 유량은 1.0 mL/분 내지 10.0 mL/분인, 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 제1 단계 및 상기 제2 단계에서 염기성 화합물 용액의 투입 유량은 8.0 mL/분 내지 32.0 mL/분인, 제조 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 제1 단계 및 상기 제2 단계를 거쳐 생성된 양극 활물질 전구체는, 하기 식 1에 따른 스펜(Span) 값이 0.55 이하인 것인, 제조 방법.
- [식 1]
스펜(Span) = (입자의 입경 D_{90} - 입자의 입경 D_{10}) / 입자의 평균 입경 D_{50}
- [청구항 10] 제1항에 있어서,

상기 제1 단계 및 상기 제2 단계를 거쳐 생성된 양극 활물질 전구체를 수
세 및 건조하는 제3 단계를 더 포함하는, 제조 방법.